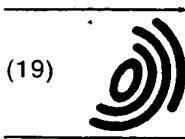


Dymex



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 858 795 A1

(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

19.08.1998 Bulletin 1998/34

(51) Int Cl. 6: A61K 7/11, A61K 7/48

(21) Numéro de dépôt: 98400050.5

(22) Date de dépôt: 13.01.1998

(84) Etats contractants désignés:

AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC  
NL PT SE

Etats d'extension désignés:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: 10.02.1997 FR 9701499

(71) Demandeur: L'OREAL

75008 Paris (FR)

(72) Inventeur: Mougin, Nathalie

75011 Paris (FR)

(74) Mandataire: Dodin, Catherine

L'Oreal-D.P.I.,  
90, rue du Général Roguet  
92583 Clichy Cédex (FR)

(54) **Utilisation de polymères présentant une température critique du type LCST ou du type UCST dans et pour la fabrication de formulations cosmétiques ou dermatologique, compositions les contenant**

(57) L'invention porte sur l'utilisation comme agent de revêtement des matières kératiniques dans et pour la préparation de compositions cosmétiques ou dermatologiques d'une solution hydroorganique comportant au moins (a) un polymère non-réticulé susceptible de former un dépôt ou un film sur un support kératinique après séchage et présentant une température critique Tc de solubilité dans l'eau du type LCST ou UCST allant de 0° à 100°C et (b) au moins un solvant organique total dudit polymère dans le domaine de température d'utilisation de la composition, miscible partiellement ou totalement à l'eau et plus volatil que l'eau ; notamment

dans les produits de coiffage et/ou de maintien des cheveux ou des produits pour le maquillage en particulier les vernis à ongles aqueux.

L'invention porte également sur l'utilisation comme agent de revêtement des matières kératiniques dans et pour la préparation de compositions cosmétiques ou dermatologiques d'une solution aqueuse ou d'une dispersion aqueuse contenant l'association d'au moins un polymère tel que décrit ci-dessus et d'au moins un agent tensio-actif et/ou un polymère hydrophile, susceptibles d'établir avec ledit polymère des interactions physiques, notamment dans les shampoings coiffants et/ou conditionneurs.

EP 0 858 795 A1

**D**escription

La présente invention concerne des compositions cosmétiques ou dermatologiques contenant des polymères non-réticulés susceptibles de former, après séchage, un dépôt ou un film sur un support kératinique et présentant une température critique  $T_c$  de solubilité dans l'eau du type LCST ou UCST ainsi que leurs diverses applications en particulier dans le domaine des produits capillaires et dans le domaine des produits de maquillage.

On entendra dans toute la description par produit cosmétique ou dermatologique «non-rincé», tout produit dont l'application sur les matières kératiniques à traiter n'est pas suivie d'un rinçage à l'eau.

On entendra dans toute la description par produit cosmétique ou dermatologique «rincé», tout produit dont l'application sur les matières kératiniques à traiter est suivie d'un rinçage à l'eau.

On entendra dans toute la description par matières kératiniques, les matières à traiter cosmétiquement ou dermatologiquement choisies parmi la peau, le cuir chevelu, les cheveux, les cils, les sourcils, les ongles ou les muqueuses.

De nombreuses applications cosmétiques non-rincées font appel au transport d'un polymère à partir d'une solution organique, aqueuse ou hydroorganique devant donner, après séchage et évaporation de la solution, sur la matière kératinique à traiter un dépôt ou un film présentant des caractéristiques mécaniques spécifiques à l'utilisation envisagée. C'est le cas, par exemple, des produits de coiffage tels que les laques capillaires contenant en général des alcools ou bien des produits de maquillage comme les vernis à ongles contenant en général des solvants du type acétate de vinyle.

Lorsque le polymère est soluble dans un solvant organique, il possède en général une bonne affinité avec celui-ci. Pendant la phase de séchage et d'évaporation dudit solvant, après application sur le support kératinique, le polymère retient le plus souvent un résidu dudit solvant qui a tendance, d'une part à affecter substantiellement les propriétés mécaniques recherchées du film ou du dépôt, en le plastifiant temporairement sur une durée assez longue et en diminuant sensiblement sa rigidité et d'autre part à prolonger sensiblement le temps de séchage, ce qui rend difficile l'application et nuit au confort de l'utilisateur. Dans le cadre des produits de coiffage et/ou de maintien des cheveux, on obtient généralement dans de telles conditions, des films ou des dépôts difficilement démêlables et dans le cadre des vernis à ongles ou des bases de soin des ongles, on obtient des films trop mous voire collants au toucher et évolutifs dans le temps.

Lorsque le polymère est dissous dans une solution aqueuse ou hydroorganique, le film ou le dépôt obtenu après séchage et évaporation de la solution, en plus des inconvénients énoncés ci-dessus aura tendance à être très sensible à l'humidité ambiante et peu résistant à

l'eau, ce qui est particulièrement gênant dans les produits de coiffage et les produits de maquillage où l'on recherche une bonne rémanence à l'eau.

Pour pallier à ces différents problèmes, on a proposé d'utiliser à la place des solutions organiques, aqueuses ou hydro-organiques de polymère filmogène, des dispersions aqueuses de particules de polymère filmogène du type latex ou pseudolatex. Dans le cadre des produits de coiffage et/ou de maintien des cheveux et plus particulièrement des laques capillaires, pour obtenir un film ou un dépôt sur les cheveux présentant des caractéristiques mécaniques et cosmétiques satisfaisantes, il est nécessaire d'utiliser lesdits polymères à des concentrations en extrait sec élevées (en général de l'ordre de 15 à 20% en poids). On obtient alors des temps de séchage beaucoup trop longs. En augmentant l'extrait sec en latex ou pseudo-latex, on réduit sensiblement le temps de séchage mais on obtient un effet de «cartonnage» des cheveux, peu désirable sur le plan cosmétique, dû à un pouvoir fixant trop important et des difficultés importantes de démêlage et d'élimination au shampooing apparaissent.

Un des objectifs de la présente invention est de rechercher, dans le cadre des produits cosmétiques non-rincés, des nouvelles solutions de polymère permettant, dans des temps de séchage sensiblement plus courts, d'obtenir un film ou un dépôt présentant des propriétés mécaniques et cosmétiques satisfaisantes et non-évolutives dans l'application cosmétique envisagée, en réduisant au maximum la quantité de solvant piégé dans le film ou dépôt en fin de séchage.

De nombreuses applications cosmétiques rincées font appel à l'utilisation d'un polymère en solution ou en dispersion dans un milieu aqueux devant donner, après application sur la matière kératinique à traiter et rinçage à l'eau, un dépôt. C'est le cas, par exemple, des shampoings coiffants ou conditionneurs contenant généralement une forte concentration de tensio-actifs et un polymère susceptible de se déposer sur les cheveux pour apporter un effet de maintien ou un effet conditionneur permettant d'améliorer certaines propriétés cosmétiques comme le démêlage, le toucher, la brillance, la souplesse. C'est également le cas des produits d'hygiène pour la peau tels que les formulations pour le bain ou la douche ou les démaquillants. Cependant, après application et l'étape de rinçage à l'eau, la majorité du polymère est généralement éliminé et le dépôt formé sur les cheveux ou la peau est trop faible voire inexistant pour apporter de manière efficace les propriétés cosmétiques souhaitées.

Un autre objectif de la présente invention est donc de rechercher, dans le cadre des produits cosmétiques rincés, des nouvelles solutions ou dispersions aqueuses de polymère permettant d'obtenir sur la matière kératinique à traiter, après application et rinçage à l'eau, une quantité de dépôt de polymère suffisante pour apporter les propriétés cosmétiques recherchées selon l'application envisagée.

On connaît dans l'état de la technique des polymères particuliers dont la solubilité dans l'eau est modifiée au-delà d'une certaine température. Il s'agit des polymères présentant une température critique (ou point de trouble) définissant leur zone de solubilité dans l'eau. Cette température est appelée « LCST » (Lower Critical Solution Temperature) lorsqu'en dessus de cette température, le polymère perd sa solubilité dans l'eau et devient soluble dans l'eau en dessous de cette température critique. Cette température est appelée « UCST » (Upper Critical Solution Temperature) lorsqu'en dessous de cette température, le polymère perd sa solubilité dans l'eau et devient soluble dans l'eau au dessus de cette température critique. Ces polymères sont notamment décrits dans l'article de A.S. HOFFMAN *Macromol. Symp.*, 98, pp 645-664 (1995) ainsi que dans l'ouvrage «Comprehensive Polymer Science», pp 122-124, 1989-PERGAMON PRESS». Selon l'enseignement des demandes de brevet EP-A-0583814 et EP-A-0629649, certains polymères ayant une température critique du type LCST sont utilisés comme additifs viscosifiants thermoréversibles dans la fabrication de fluides ou de lubrifiants utilisés dans de nombreux secteurs industriels.

La Demandereuse a découvert de manière surprenante que certains polymères non-réticulés ayant une température critique  $T_c$  de solubilité dans l'eau du type LCST ou UCST allant de 0° à 100°C, associés à un système solvant hydroorganique approprié, produisaient après application sur des matières kératiniques et séchage dudit système solvant, un film ou un dépôt présentant des propriétés mécaniques et cosmétiques satisfaisantes pour apporter les propriétés cosmétiques recherchées selon l'application envisagée : les temps de séchage étant sensiblement plus courts que ceux des solutions de polymère filmogène habituellement utilisées dans les produits cosmétiques non-rincés et les taux de solvant résiduel piégé dans le film ou le dépôt obtenu en fin de séchage sont substantiellement plus faibles voire inexistant.

La Demandereuse a découvert également que ces mêmes polymères particuliers associés à un milieu aqueux approprié contenant des tensio-actifs et/ou certains polymères hydrophiles susceptibles d'établir avec lesdits polymères de l'invention des interactions physiques, permettaient d'obtenir, après application sur des matières kératiniques et rincage à l'eau, une quantité de dépôt de polymère suffisante pour apporter les propriétés cosmétiques recherchées selon l'application envisagée.

Un objet de l'invention concerne donc l'utilisation comme agent de revêtement des matières kératiniques, dans et pour la préparation de compositions cosmétiques ou dermatologiques, d'une solution hydroorganique comportant au moins :

(a) un polymère non-réticulé susceptible de former un dépôt ou un film sur un support kératinique après

séchage et présentant une température critique  $T_c$  de solubilité dans l'eau du type LCST ou UCST allant de 0° à 100°C ;

(b) au moins un solvant organique total dudit polymère dans le domaine de température d'utilisation de la composition, miscible partiellement ou totalement à l'eau et plus volatil que l'eau.

L'invention concerne également des compositions cosmétiques ou dermatologiques, caractérisées par le fait qu'elles contiennent au moins, comme agent de revêtement des matières kératiniques, une solution hydroorganique comportant :

(a) au moins un polymère non-réticulé susceptible de former un dépôt ou un film sur un support kératinique après séchage et présentant une température critique  $T_c$  de solubilité dans l'eau du type LCST ou UCST allant de 0° à 100°C ;

(b) au moins un solvant organique total dudit polymère dans le domaine de température d'utilisation de la composition, miscible partiellement ou totalement à l'eau et plus volatil que l'eau. Ce type de composition est tout particulièrement adapté aux applications non-rincées.

Un autre objet de l'invention concerne l'utilisation comme agent de revêtement des matières kératiniques, dans et pour la préparation de compositions cosmétiques ou dermatologiques, d'une solution aqueuse ou d'une dispersion aqueuse comportant :

(a) au moins un polymère non-réticulé susceptible de former un dépôt sur un support kératinique après séchage et présentant une température critique  $T_c$  de solubilité dans l'eau du type LCST ou UCST allant de 0° à 100°C ;

(b) au moins un agent tensio-actif et/ou au moins un polymère hydrophile ne présentant pas de température critique  $T_c$  comprise dans le domaine indiqué ci-dessus, susceptibles d'établir avec ledit polymère des interactions physiques.

L'invention concerne également des compositions cosmétiques ou dermatologiques, caractérisées par le fait qu'elles contiennent, comme agent de revêtement des matières kératiniques, au moins une solution aqueuse ou une dispersion aqueuse comportant :

(a) au moins un polymère susceptible de former, après séchage et évaporation, un dépôt ou un film sur un support kératinique et présentant une température critique  $T_c$  de solubilité dans l'eau du type LCST ou du type UCST allant de 0° à 100°C ;

(b) au moins un agent tensio-actif et/ou au moins un polymère hydrophile ne présentant pas de température critique  $T_c$  comprise dans le domaine indiqué ci-dessus, susceptibles d'établir avec ledit po-

lymère des interactions physiques, comme agent de revêtement des matières kératiniques. Ce type de composition est tout particulièrement adapté aux produits rincés.

D'autres objets apparaîtront à la lumière de la description et des exemples qui suivent.

La température d'utilisation des compositions de l'invention varie en général de 0 à 100°C et plus particulièrement correspond à la température ambiante.

La température critique Tc de solubilité dans l'eau varie de 0° à 100°C et plus préférentiellement de 10 à 80°C.

Les polymères selon l'invention, présentant une température critique Tc dans le domaine indiqué ci-dessus du type LCST sont choisis, par exemple, dans le groupe constitué par :

(i) les homopolymères ou copolymères non-réticulés de monomères comportant un groupe amide comme les poly(acrylamide N-substitué) tels que les homopolymères poly(N-isopropylacrylamide), les copolymères de N-isopropyl-acrylamide et d'ester d'acide (méth)acrylique en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> (par exemple acrylate de butyle), les copolymères de N-isopropylacrylamide et d'acide méthacrylique ; les polymères ou copolymères de vinylcaprolactame ; les poly(alkyloxazoline) ;

(ii) les homopolymères ou copolymères non-réticulés de monomères comportant au moins un groupe éther comme les poly(oxyde d'éthylène) ; les copolymères diblocs oxyde d'éthylène/oxyde de propylène ; les copolymères triblocs poly (oxyde d'éthylène)/poly(oxyde de propylène)/ poly(oxyde d'éthylène) ; les poly(vinyméthyléther) ;

(iii) les homopolymères ou copolymères non-réticulés de monomères comportant au moins un groupe alcool comme les poly(hydroxyalkylacrylate) ; les éthers de cellulose tels que l'éthylhydroxyéthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose, l'hydroxypropylcellulose la méthylcellulose ; l'alcool polyvinyle et leurs dérivés

(iv) les poly(méthacrylate de diméthylaminoéthyle) ;

Les polymères selon l'invention présentant une température critique de solubilité dans l'eau du type LCST ou UCST sont présents dans les compositions conformes à l'invention dans des concentrations allant de préférence de 0,1 à 50% en poids et plus préférentiellement de 0,5 à 40% en poids par rapport au poids total de la composition. La concentration en polymère dépendra de l'application cosmétique ou dermatologique envisagée.

Les solvants organiques utilisés dans les compositions de l'invention sont choisis parmi tous les solvants organiques cosmétiquement acceptables susceptibles de dissoudre totalement les polymères de l'invention

dans le domaine de température d'utilisation. Ils doivent être miscibles partiellement ou totalement dans l'eau et plus volatils que l'eau.

Ils peuvent être choisis par exemple parmi :

- 5 - les alcools inférieurs en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> tels que l'éthanol, l'isopropanol, le n-propanol ;
- les éthers tels que le diméthoxyéthane ;
- les cétones telles que l'acétone, le méthyléthylcétone ;
- les esters d'acide carboxylique inférieurs en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> tels que l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle.

Les solvants organiques de l'invention sont présents dans les compositions conformes à l'invention dans des concentrations allant de préférence de 5 à 90% en poids et plus préférentiellement de 10 à 70% en poids par rapport au poids total du mélange eau/solvant(s) organique(s).

10 20 Une forme particulière de l'invention consiste en des compositions contenant au moins un tensio-actif et/ou au moins un polymère hydrophile (soluble ou dispersible dans l'eau) additionnel ne présentant pas une température critique du type LCST ou UCST dans le domaine préconisé par l'invention, susceptibles d'établir avec les polymères de l'invention des interactions physiques.

Les interactions physiques peuvent être du type ionique, polaire, dipolaire, hydrophobe, hydrogène.

25 Parmi les polymères hydrophiles additionnels susceptibles d'interagir avec les polymères de l'invention et ne présentant pas une température critique du type LCST ou UCST dans le domaine préconisé par l'invention, on peut citer par exemple :

- 30 35 - les alcools polyvinyles ainsi que leurs copolymères (en particulier avec l'acétate de vinyle ou l'éthylène) ;
- les polysaccharides ou les polymères cellulosiques tels que les éthers de cellulose hydrosolubles, les carboxyméthylcelluloses, les celluloses cationiques, les gommes de guar hydroxypropyliées, les gommes de guar comportant à la fois des groupes hydroxypropyliques et des groupes ioniques tels que carboxyméthyle, chlorure de triméthylammonium, les gommes de xanthane, le gellane, le chitosane, l'acide hyaluronique ;
- les protéines naturelles ou les polypeptides synthétiques ;
- les polymères synthétiques de monomères à groupes amides comme les homopolymères ou copolymères de vinylpyrrolidone ;
- les copolymères à base de monomères à groupes anioniques tels que carboxylique, sulfonique ou phosphonique comme par exemple les poly(acide acrylamido sulfonique) et les polymères poly(acide vinyl phosphonique).

55 Ces polymères hydrophiles additionnels sont pré-

sents dans les compositions conformes à l'invention dans des concentrations allant de préférence de 5 à 50% en poids et plus préférentiellement de 10 à 30% en poids par rapport au poids total de tous les polymères présents dans la composition.

Le ou les tensioactifs associés aux polymères ayant une température critique du type LCST ou UCST dans le domaine indiqué ci-dessus peuvent être indifféremment choisis, seuls ou en mélanges, au sein des tensioactifs anioniques, amphotères, non ioniques, zwitterioniques et cationiques.

Ainsi, selon l'invention, les tensioactifs peuvent de préférence représenter de 4 % à 30 % en poids, plus préférentiellement de 10 % à 25 % en poids, et encore plus préférentiellement de 12 % à 20 % en poids, du poids total de la composition finale.

Les tensioactifs convenant à la mise en oeuvre de la présente invention sont notamment les suivants :

(i) Tensioactif(s) anionique(s) :

Leur nature ne revêt pas, dans le cadre de la présente invention, de caractère véritablement critique.

Ainsi, à titre d'exemple de tensioactifs anioniques utilisables, seuls ou mélanges, dans le cadre de la présente invention, on peut citer notamment (liste non limitative) les sels (en particulier sels alcalins, notamment de sodium, sels d'ammonium, sels d'amines, sels d'aminoalcools ou sels de magnésium) des composés suivants : les alkylsulfates, les alkyléthersulfates, alkylamidoéthersulfates, alkylaryl polyéthersulfates, monoglycérides sulfates ; les alkylsulfonates, alkylphosphates, alkylamidesulfonates, alkylarylsulfonates,  $\alpha$ -oléfine-sulfonates, paraffine-sulfonates ; les alkylsulfosuccinates, les alkyléthersulfo-succinates, les alkylamide-sulfosuccinates ; les alkylsulfosuccinamates ; les alkylsulfo-acétates ; les alkyl éther phosphates ; les acylsarcosinates ; les acylséthionates et les N-acyltaurates, le radical alkyle ou acyle de tous ces différents composés comportant de préférence de 12 à 20 atomes de carbone, et le radical aryl désignant de préférence un groupement phényle ou benzyle. Parmi les tensioactifs anioniques encore utilisables, on peut également citer les sels d'acides gras tels que les sels des acides oléique, ricinoléique, palmitique, stéarique, les acides d'huile de coprah ou d'huile de coprah hydrogénée ; les acyl-lactylates dont le radical acyle comporte 8 à 20 atomes de carbone. On peut également utiliser des tensioactifs faiblement anioniques, comme les acides d'alkyl D galactoside uroniques et leurs sels ainsi que les acides éthers carboxyliques polyoxyalkylénés et leurs sels, en particulier ceux comportant de 2 à 50 groupements oxyde d'éthylène, et leurs mélanges. Les tensioactifs anioniques du type acides ou sels d'éthers carboxyliques polyoxyalkylénés sont en particulier ceux qui répondent à la formule

(I) suivante :



dans laquelle :

$R_1$  désigne un groupement alkyle ou alkylaryle, et  $n$  est un nombre entier ou décimal (valeur moyenne) pouvant varier de 2 à 24 et de préférence de 3 à 10, le radical alkyle ayant entre 6 et 20 atomes de carbone environ, et aryle désignant de préférence phényle,

$A$  désigne H, ammonium, Na, K, Li, Mg ou un reste monoéthanolamine ou triéthanol-amine. On peut également utiliser des mélanges de composés de formule (1) en particulier des mélanges dans lesquels les groupements  $R_1$  sont différents.

Des composés de formule (1) sont vendus par exemple par la Société CHEM Y sous les dénominations AKYPOS (NP40, NP70, OP40, OP80, RLM25, RLM38, RLMQ38 NV, RLM 45, RLM 45 NV, RLM 100, RLM 100 NV, RO20, RO 90, RCS 60, RS 60, RS 100, RO 50) ou par la Société SANDOZ sous les dénominations SANDOPAN (DTC Acid, DTC).

(ii) Tensioactif(s) non ionique(s) :

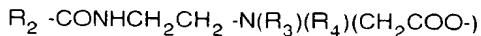
Les agents tensioactifs non-ioniques sont, eux aussi, des composés bien connus en soi (voir notamment à cet égard "Handbook of Surfactants" par M.R. PORTER, éditions Blackie & Son (Glasgow and London), 1991, pp 116-178) et leur nature ne revêt pas, dans le cadre de la présente invention, de caractère critique. Ainsi, ils peuvent être notamment choisis parmi (liste non limitative) les alcools, les alpha-diols, les alkylphénols ou les acides gras polyéthoxylés, polypropoxylés ou polyglycérolés ayant une chaîne grasse comportant par exemple 8 à 18 atomes de carbone, le nombre de groupements oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène pouvant aller notamment de 2 à 50 et le nombre de groupements glycérol pouvant aller notamment de 2 à 30. On peut également citer les copolymères d'oxyde d'éthylène et de propylène, les condensats d'oxyde d'éthylène et de propylène sur des alcools gras ; les amides gras polyéthoxylés ayant de préférence de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène, les amides gras polyglycérolés comportant en moyenne 1 à 5 groupements glycérol et en particulier 1,5 à 4 ; les amines grasses polyéthoxylées ayant de préférence 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sorbitan oxyéthylénés ayant de 2 à 30 moles d'oxyde d'éthylène ; les esters d'acides gras du sucrose, les esters d'acides gras

de polyéthylèneglycol, les alkylpolyglycosides, les dérivés de N-alkyl glucamine, les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl ( $C_{10}$ - $C_{14}$ ) amines ou les oxydes de N-acylamino-propylmorpholine. On notera que les alkylpolyglycosides constituent des tensioactifs non-ioniques rentrant particulièrement bien dans le cadre de la présente invention.

(iii) Tensioactif(s) amphotère(s) ou zwittérionique(s)

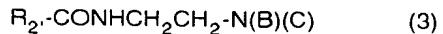
Les agents tensioactifs amphotères ou zwittérioniques, dont la nature ne revêt pas dans le cadre de la présente invention de caractère critique, peuvent être notamment (liste non limitative) des dérivés d'amines secondaires ou tertiaires aliphatiques, dans lesquels le radical aliphatique est une chaîne linéaire ou ramifiée comportant 8 à 18 atomes de carbone et contenant au moins un groupe anionique hydrosolubilisant (par exemple carboxylate, sulfonate, sulfate, phosphate ou phosphonate) : on peut citer encore les alkyl ( $C_8$ - $C_{20}$ ) bétaines, les sulfobétaines, les alkyl ( $C_8$ - $C_{20}$ ) amidoalkyl ( $C_1$ - $C_6$ ) bétaines ou les alkyl ( $C_8$ - $C_{20}$ ) amidoalkyl ( $C_1$ - $C_6$ ) sulfobétaines.

Parmi les dérivés d'amines, on peut citer les produits vendus sous la dénomination MIRANOL, tels que décrits dans les brevets US-2528378 et US-2781354 et classés dans le dictionnaire CTFA, 3ème édition, 1982, sous les dénominations Amphocarboxy-glycinates et Amphocarboxypropionates de structures respectives :



(2)

dans laquelle :  $R_2$  désigne un radical alkyle d'un acide  $R_2\text{-COOH}$  présent dans l'huile de coprah hydrolysée, un radical heptyle, nonyle ou undécyle,  $R_3$  désigne un groupement bêta-hydroxyéthyle et  $R_4$  un groupement carboxyméthyle ; et



dans laquelle :

B représente  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OX}'$ , C représente  $-(\text{CH}_2)_z\text{-Y}'$ , avec  $z = 1$  ou 2,  
 $X'$  désigne le groupement  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-COOH}$  ou un atome d'hydrogène  
 $Y'$  désigne  $-\text{COOH}$  ou le radical  $-\text{CH}_2\text{-CHOH}$   
 $- \text{SO}_3\text{H}$   
 $R_2$  désigne un radical alkyle d'un acide  $R_9\text{-COOH}$  présent dans l'huile de coprah

ou dans l'huile de lin hydrolysée, un radical alkyle, notamment en  $C_7$ ,  $C_9$ ,  $C_{11}$  ou  $C_{13}$ , un radical alkyle en  $C_{17}$  et sa forme iso, un radical  $C_{17}$  insaturé.

A titre d'exemple on peut citer le cocoamphocarboxyglycinate vendu sous la dénomination commerciale MIRANOL C<sub>2</sub>M concentré par la Société MIRANOL.

(iv) Tensioactifs cationiques :

Parmi les tensioactifs cationiques, dont la nature ne revêt pas dans le cadre de la présente invention de caractère critique, on peut citer en particulier (liste non limitative) : les sels d'amines grasses primaires, secondaires ou tertiaires, éventuellement polyoxy-alkylénées ; les sels d'ammonium quaternaire tels que les chlorures ou les bromures de tétraalkylammonium, d'alkylamidoalkyltrialkylammonium, de trialkylbenzylammonium, de trialkylhydroxyalkyl-ammonium ou d'alkylpyridinium ; les dérivés d'imidazoline ; ou les oxydes d'amines à caractère cationique.

On notera que les tensioactifs cationiques, dont l'utilisation n'est pas exclue, ne constituent pas des tensioactifs préférés pour la mise en oeuvre de la présente invention.

De façon connue, toutes les compositions de l'invention peuvent contenir des adjuvants habituels dans les domaines cosmétique et dermatologique, des huiles, cires ou autres corps gras usuels, des gélifiants et/ou épaisseurs classiques ; des émulsionnats ; des agents hydratants ; des émollients ; des filtres solaires ; des actifs hydrophiles ou lipophiles comme des céramides ; des agents antiradicaux libres ; des bactéricides ; des séquestrants ; des antipelliculaires ; des antioxydants ; des conservateurs ; des agents alcalinisants ou acidifiants ; des parfums ; des charges ; des matières colorantes. Les quantités de ces différents adjuvants sont celles classiquement utilisées dans les domaines considérés.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés à ajouter à la composition selon l'invention de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'addition envisagée.

Les compositions selon l'invention peuvent se présenter sous toutes les formes appropriées pour une application topique, notamment sous forme de solutions du type lotion ou sérum ; sous forme de gels aqueux ; sous forme d'émulsions obtenues par dispersion d'une phase grasse dans une phase aqueuse (H/E) ou inversement (E/H), de consistance liquide plus ou moins épaisse telles que des laits, des crèmes plus ou moins onctueuses. Ces compositions sont préparées selon les méthodes usuelles.

Les compositions selon l'invention peuvent être utilisées comme produits capillaires notamment pour le lavage, le soin, le conditionnement, le maintien de la coiffure ou la mise en forme des fibres kératiniques telles que les cheveux.

Les compositions non-rincées capillaires selon l'invention sont de préférence des produits de coiffage tels que des lotions de mise en plis, des lotions pour le brushing, des compositions de fixation et de coiffage telles que des laques ou spray. Les lotions peuvent être conditionnées sous diverses formes notamment dans des vaporiseurs, des flacons pompes ou dans des récipients aérosols afin d'assurer une application de la composition sous forme vaporisée ou sous forme de mousse. De telles formes de conditionnement sont indiquées, par exemple, lorsqu'on souhaite obtenir un spray, une mousse pour la fixation ou le traitement des cheveux.

Les compositions capillaires rincées sont plus particulièrement des shampoings coiffants et/ou conditionneurs ou bien des après-shampooings à rincer.

Les compositions de l'invention peuvent être également utilisées comme produit de soin et/ou l'hygiène tels que des crèmes de protection, de traitement ou de soin pour le visage, pour les mains ou pour le corps, des laits corporels de protection ou de soin, des lotions, gels ou mousses pour le soin de la peau et des muqueuses ou pour le nettoyage de la peau.

Les compositions de l'invention peuvent être également utilisées comme démaquillants.

Les compositions peuvent être des produits pour le maquillage et plus particulièrement des vernis à ongles ou des bases de soin pour les ongles.

Un autre objet de l'invention est un procédé de traitement non-thérapeutique cosmétique de la peau, du cuir chevelu, des cheveux, des cils, des sourcils, des ongles ou des muqueuses, caractérisé par le fait qu'on applique sur le support kératinique une composition telle que définie ci-dessus, selon la technique d'utilisation habituelle de cette composition. Les exemples suivants illustrent l'invention sans présenter un caractère limitatif.

Les exemples qui suivent servent à illustrer la présente invention sans toutefois présenter un caractère limitatif.

## **EXEMPLES**

### **EXEMPLE 1 : Synthèse de l'homopoly(N-isopropyl-acrylamide)**

On purifie le monomère N-isopropylacrylamide par dissolution dans l'acétone et recristallisation dans l'éther de pétrole.

Dans un réacteur muni d'une agitation centrale, d'un thermomètre et d'une arrivée d'azote, on introduit :

- N-isopropylacrylamide 50 g

- Méthyléthylcétone (solvant) 125 g
- T-butyl-2-éthyl-hexanoate vendu sous le nom TRIGONOX par AKZO 2 g

5 On réalise la polymérisation sous azote et agitation pendant 18 heures à 79°C. On précipite le polymère dans l'éther éthylique puis on filtre et on lave au diéthyléther. Le polymère est séché, sous vide, à 40°C durant 24heures.

10 On mesure ensuite la température critique Tc de solubilité du type LCST de ce polymère par méthode visuelle et par DSC au moyen d'un appareil du type «ROBOTECH SYSTEM DSC 7 RS» vendu par la société PERKIN ELMER. Selon la méthode visuelle, on réalise une

15 solution dans l'eau dudit polymère à une concentration donnée puis on la place dans un flacon. Ce dernier est placé dans un bain thermostaté. Lorsque la Tc à déterminer est supérieure à 20°C, la température du bain est augmentée progressivement de 0,5 en 0,5°C avec un palier de 10 minutes à chaque température. Lorsque la

20 Tc à déterminer est inférieure à 20°C, le flacon est placé dans un bain thermostaté dont la température est régulée par un cryostat et on abaisse progressivement de 0,5 en 0,5°C avec un palier de 10 minutes à chaque température.

25 La température à laquelle commence le trouble est déterminée visuellement.

Selon la méthode DSC, la valeur de la température Tc est déterminée sur la première montée en température de l'échantillon avec une vitesse de montée en température de 0,1°C/minute. La valeur de la transition est calculée au maximum du pic.

30 Le polymère obtenu présente une température critique du type LCST égale à environ 31 °C, dans une solution dans l'eau à 5% en poids.

35 **EXEMPLE 2: Synthèse d'un copolymère de N-isopropyl-acrylamide et d'acrylate de butyle**

On opère dans les mêmes conditions que celles mises en oeuvre dans l'exemple 1 en utilisant un mélange de monomères constitué de :

- N-isopropylacrylamide 90% en poids
- Acrylate de butyle 10% en poids

45 Le copolymère obtenu présente une température critique du type LCST égale à environ 19 °C, dans une solution dans l'eau à 5% en poids.

50 **EXEMPLE 3: Synthèse d'un copolymère de N-isopropyl-acrylamide et d'acide acrylique**

On opère dans les mêmes conditions que celles mises en oeuvre dans l'exemple 1 en utilisant un mélange de monomères constitué de :

- N-isopropylacrylamide 90% en poids
- Acide acrylique 10% en poids

Le copolymère obtenu présente une température critique du type LCST égale à environ 30,7 °C, dans une solution dans l'eau à 5% en poids.

**EXEMPLE 4 : Synthèse d'un copolymère de N-isopropyl-acrylamide et de méthacrylate de diméthylaminoéthyle**

On opère dans les mêmes conditions que celles mises en oeuvre dans l'exemple 1 en utilisant un mélange de monomères constitué de :

- N-isopropylacrylamide 90% en poids
- Méthacrylate de diméthylaminoéthyle 10% en poids

Le copolymère obtenu présente une température critique du type LCST égale à environ 29 °C, dans une solution dans l'eau à 5% en poids.

**EXEMPLE 5 : Laque aérosol capillaire hydroalcoolique pour la fixation des cheveux**

On réalise une laque aérosol en dissolvant 7 g de polymère selon l'exemple 1 dans un mélange constitué de 27,9 g d'éthanol et 18,6g d'eau (mélange éthanol/eau ; 60/40 % en poids). La solution limpide obtenue est introduite dans un dispositif aérosol contenant 50 g de propulseur diméthyléther.

On obtient ainsi une laque capillaire qui, après séchage très rapide (à un temps équivalent de celui d'une laque alcoolique), produit un dépôt sur les cheveux apportant une bonne fixation suffisamment rigide sans effet collant au toucher. Le dépôt se démêle facilement au passage du peigne ou de la brosse.

**EXEMPLE 6 : Laque aérosol capillaire hydroalcoolique pour la fixation des cheveux**

On réalise une laque aérosol en dissolvant 7 g de polymère selon l'exemple 2 dans un mélange constitué de 27,9 g d'éthanol et 18,6g d'eau (mélange éthanol/eau ; 60/40 % en poids). La solution limpide obtenue est introduite dans un dispositif aérosol contenant 50 g de propulseur diméthyléther.

On obtient également une laque capillaire qui, après séchage très rapide malgré la quantité importante d'eau (à un temps équivalent de celui d'une laque alcoolique), produit un dépôt sur les cheveux apportant une bonne fixation suffisamment rigide sans effet collant au toucher. Le dépôt se démêle facilement au passage du peigne ou de la brosse.

### Revendications

1. Utilisation comme agent de revêtement des matières kératiniques dans et pour la préparation de

compositions cosmétiques ou dermatologiques d'une solution hydroorganique comportant au moins :

(a) un polymère non-réticulé susceptible de former un dépôt ou un film sur un support kératinique après séchage et présentant une température critique Tc de solubilité dans l'eau du type LCST ou UCST allant de 0° à 100°C ;  
 (b) au moins un solvant organique total dudit polymère dans le domaine de température d'utilisation de la composition, miscible partiellement ou totalement à l'eau et plus volatil que l'eau.

2. Utilisation comme agent de revêtement des matières kératiniques dans et pour la préparation de compositions cosmétiques ou dermatologiques d'une solution aqueuse ou d'une dispersion aqueuse comportant :

(a) au moins un polymère non-réticulé susceptible de former, dans le domaine de température d'utilisation de la composition, un dépôt sur un support kératinique après séchage et présentant une température critique Tc de solubilité dans l'eau du type LCST ou UCST allant de 0° à 100°C ;  
 (b) au moins un agent tensio-actif et/ou au moins un polymère hydrophile ne présentant pas de température critique Tc comprise dans le domaine indiqué ci-dessus, susceptibles d'établir avec ledit polymère des interactions physiques.

3. Utilisation selon la revendication 2, où les interactions physiques sont du type ionique, polaire, dipolaire, hydrophobe ou hydrogène.

4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, selon laquelle la température d'utilisation des compositions de l'invention varie en général de 0° à 100°C et plus particulièrement correspond à la température ambiante.

5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, où la température critique Tc de solubilité dans l'eau varie de 10° à 80°C.

6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, où les polymères présentant une température critique Tc du type LCST sont choisis dans le groupe constitué par :

(i) les homopolymères ou copolymères non-réticulés de monomères comportant un groupe amide ;  
 (ii) les homopolymères ou copolymères non-ré-

ticulés de monomères comportant au moins un groupe éther;

(iii) les homopolymères ou copolymères non-réticulés de monomères comportant au moins un groupe alcool ;

(iv) les poly(méthacrylate de diméthylaminoéthyle) ;

7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1, 4 à 6, selon laquelle les solvants organiques sont choisis parmi :

- les alcools inférieurs en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> tels que l'éthanol, l'isopropanol, le n-propanol ;
- les éthers tels que le diméthoxyéthane ;
- les cétones telles que l'acétone, le méthyléthylcétone ;
- les esters d'acide carboxylique inférieurs en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> tels que l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle.

8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1, 2 à 6, selon laquelle les polymères hydrophiles additionnels sont choisis dans le groupe constitué par :

- les alcools polyvinyliques ainsi que leurs copolymères
- les polysaccharides ou les polymères cellulotiques ;
- les protéines naturelles ou les polypeptides synthétiques ;
- les polymères synthétiques de monomères à groupes amides ;
- les copolymères à base de monomères à groupes anioniques de préférence carboxylique, sulfonique ou phosphonique.

9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1, 2 à 6, selon laquelle les tensioactifs associés aux polymères ayant une température critique du type LCST ou UCST sont indifféremment choisis, seuls ou en mélanges, au sein des tensioactifs anioniques, amphotères, non ioniques, zwittériques et cationiques.

10. Composition cosmétique ou dermatologique, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins, comme agent de revêtement des matières kératiniques, une solution hydroorganique comportant :

(a) au moins un polymère non-réticulé susceptible de former un dépôt ou un film sur un support kératinique après séchage et présentant une température critique T<sub>c</sub> de solubilité dans l'eau du type LCST ou UCST allant de 0° à 100°C tel que défini dans l'une quelconque des revendications précédentes ;

(b) au moins un solvant organique total dudit polymère dans le domaine de température d'utilisation de la composition, tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 et 7.

11. Composition selon la revendication 10, selon laquelle les solvants organiques sont présents dans des concentrations allant de 5 à 90% en poids et plus préférentiellement de 10 à 70% en poids par rapport au poids total du mélange eau/solvant(s) organique(s).

12. Composition cosmétique ou dermatologique, caractérisée par le fait qu'elle contient au moins, comme agent de revêtement des matières kératiniques, une solution aqueuse ou une dispersion aqueuse comportant :

(a) au moins un polymère non-réticulé susceptible de former, après séchage et évaporation, un dépôt ou un film sur un support kératinique et présentant une température critique T<sub>c</sub> de solubilité dans l'eau du type LCST ou du type UCST allant de 0° à 100°C tel que défini dans l'une quelconque des revendications précédentes ;

(b) au moins un agent tensio-actif tel que défini dans l'une quelconque des revendications 2 et 9 et/ou au moins un polymère hydrophile additionnel tel que défini dans l'une quelconque des revendications 2 et 9.

13. Composition selon la revendication 12 selon laquelle les tensioactifs sont présents dans des concentrations allant de 4 à 30% en poids et plus préférentiellement de 10 à 25% en poids par rapport au poids total de la composition.

14. Composition selon la revendication 12, selon laquelle les polymères hydrophiles additionnels dans des concentrations allant de 5 à 50% en poids et plus préférentiellement de 10 à 30% en poids par rapport au poids total de tous les polymères présents dans la composition.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 14, selon laquelle les polymères sont présents dans des concentrations allant de 0,1 à 50% en poids et plus préférentiellement de 0,5 à 40% en poids par rapport au poids total de la composition.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 15, caractérisée par le fait qu'elle est utilisée comme produit capillaire pour le lavage, le soin, le conditionnement, le maintien de la coiffure ou la mise en forme des fibres kératiniques.

17. Composition selon la revendication 16, caractérisée par le fait qu'elle est utilisée comme produit de coiffage non-rincé.

18. Composition selon la revendication 16, caractérisée par le fait qu'elle est utilisée comme produit capillaire rincé, en particulier comme shampooing ou comme après-shampooing. 5

19. Composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 15, caractérisée par le fait qu'elle est utilisée comme produit rincé de soin et/ou l'hygiène 10

20. Composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 15, caractérisée par le fait qu'elle est utilisée comme démaquillant. 15

21. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 à 15, caractérisée par le fait qu'elle est utilisée comme produit pour le maquillage. 20

22. Composition selon la revendication 21, caractérisée par le fait qu'elle est utilisée comme vernis à ongles ou base de soin pour les ongles. 25

23. Procédé de traitement non-thérapeutique cosmétique de la peau, du cuir chevelu, des cheveux, des cils, des sourcils, des ongles ou des muqueuses, caractérisé par le fait qu'on applique sur le support kératinique une composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 10 à 22, selon la technique d'utilisation habituelle de cette composition. 30

35

40

45

50

55

10



Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 98 40 0050

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS									
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)						
X	WO 96 36310 A (NICHOLS ROSEMARIE) 21 novembre 1996 * le document en entier *	1-7	A61K7/11 A61K7/48						
X	EP 0 455 081 A (BASF AG) 6 novembre 1991 * le document en entier *	1-7							
X	WO 93 07856 A (RICHARDSON VICKS INC) 29 avril 1993 * exemples *	1-7							
X	DE 37 31 477 A (OREAL) 24 mars 1988 * le document en entier *	1-7							
A	WO 95 01383 A (PROCTER & GAMBLE) 12 janvier 1995 * le document en entier *	1-23							
A	WO 93 11736 A (OREAL) 24 juin 1993 * le document en entier *	1-23							
X	DATABASE WPI Week 9138 Derwent Publications Ltd., London, GB: AN 91-278280 XP002048385 & JP 03 184 910 A (SANSHO KK) 12 août 1991 * abrégé *	1-7	<b>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)</b> <b>A61K</b>						
<p>Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">Lieu de la recherche</td> <td style="width: 33%;">Date d'achèvement de la recherche</td> <td style="width: 33%;">Examinateur</td> </tr> <tr> <td>LA HAYE</td> <td>24 juin 1998</td> <td>Couckuyt, P</td> </tr> </table>				Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	LA HAYE	24 juin 1998	Couckuyt, P
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur							
LA HAYE	24 juin 1998	Couckuyt, P							
<b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul      Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie      A : arrête-plan technologique      O : divulgation non-écrite      P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention.      E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date      D : cité dans la demande      L : cité pour d'autres raisons      5 : membre de la même famille, document correspondant</p>									

